

## Technologie des matériaux : cours #6

# Dégradation des matériaux : Corrosion

Références : Chapitre 8 p. 324-391

6-1



#### Plan

- Introduction
- Corrosion des métaux
  - Aspects électrochimiques
  - Vitesse de corrosion
  - Passivité
  - Formes de corrosion
  - Prévention de la corrosion
- Corrosion des matériaux céramiques
- Dégradation des polymères
  - Gonflement et dissolution
  - Rupture de liaisons



# Introduction

- Destruction, modification des propriétés en conditions ambiantes ou d'utilisation.
- Coûte des milliards de dollars par an.
- Métaux Réactions électrochimiques corrosion ou oxydation
- Polymères
- Céramique

Réactions chimiques

6-3



# Introduction

- Accidents
- Contamination
- Insalubrité
- Économie polulaire



# Introduction

# Si la corrosion était un phénomène simple à maîtriser, elle n'existerait plus depuis longtemps!



6-5









# Motivations

- Motivations : connaître les types de corrosion afin de prendre des mesures préventives :
- Modifier le milieu ambiant;
- Choisir un matériau moins réactif;
- Protéger le matériau;
- Prévoir la vie des matériaux en milieux corrosifs.



# Objectifs

- Décrire les différents types de corrosion.
- Calculer le potentiel d'une cellule et indiquer le sens et le type de réaction électrochimique.
- Déterminer la vitesse d'oxydation d'un métal.
- Énumérer des mesures de protection contre la corrosion.
- Expliquer quelles sont les dégradations souffertes par les polymères.
- Expliquer pourquoi les céramiques sont très résistantes à la corrosion.

6-9



#### Plan

- Introduction
- Corrosion des métaux
  - Aspects électrochimiques
  - Vitesse de corrosion
  - Passivité
  - Formes de corrosion
  - Prévention de la corrosion
- Corrosion des matériaux céramiques
- Dégradation des polymères
  - Gonflement et dissolution
  - Rupture de liaisons



# Aspects électrochimiques

#### **Corrosion = phénomène électrochimique**

- Réaction chimique
- Transfert d'électrons entre 2 espèces chimiques

#### Phénomène d'oxydation

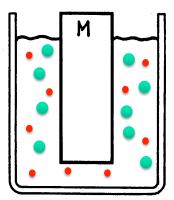
Perte d'électrons (e-) de l'atome métallique (M) Réaction d'oxydation:

$$M \to M^{n+} + ne^{-}$$

$$\left\{ Fe \to Fe \right\}$$

exemples : 
$$\begin{cases} Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \\ Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^{-} \end{cases}$$

Lieu de l'oxydation se nomme l'anode d'où le nom de réaction anodique.



#### Phénomène de réduction

Pour garder la neutralité électrique, les électrons libérés doivent être transférés à une autre espèce chimique => cathode (réaction cathodique).

6-11



# Corrosion généralisée en milieu acide

Réaction anodique

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

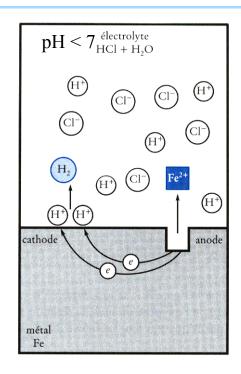
Réaction cathodique

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

Réaction globale

$$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$$

Dégagement de H<sub>2</sub>





# Corrosion généralisée en milieu acide + O<sub>2</sub>

Réaction anodique

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

Réaction cathodique

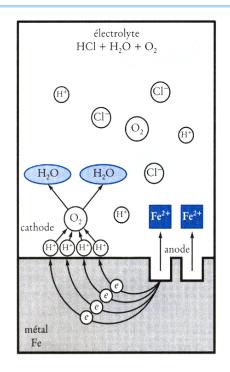
$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$

Réaction globale

$$2Fe + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2O$$

La solution s'enrichit en H<sub>2</sub>O

Source: Des Matériaux, JP Bailon, JM Dorlot



6-13



# Milieu basique ou neutre + O<sub>2</sub>

Réaction anodique

Réaction cathodique

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4(OH)^-$$

Réaction globale  $2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2$ 

Hydroxyde ferreux (instable)

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$$



$$2Fe(OH)_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3$$

Formation d'hydroxyde ferrique (= rouille)



# Bilan: réactions d'oxydo-réduction

#### Réactions anodiques

$$M \rightarrow ne^- + M^{n+}$$

EX. 
$$Fe \rightarrow 2e^- + Fe^{2+}$$
  
 $Zn \rightarrow 2e^- + Zn^{2+}$ 

#### Réactions cathodiques

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
 Solution acide : dégagement de  $H_2$ 

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$$
 Réduction de  $O_2$ : solutions acides

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4(OH)^-$$
 Réduction de  $O_2$ : solutions neutres ou basiques

$$M^{n+} + ne^- \rightarrow M$$
 Dépôt métallique   
Electrolyte = eau pure

6-15



#### Électrode réversible

#### Réactions oxydoréduction

$$Cu \stackrel{oxy}{\Leftrightarrow} Cu^{2+} + 2e^{-}$$

#### Introduction du métal dans l'électrolyte



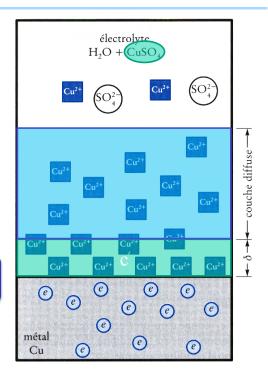
#### Couche de Helmholtz

Couche diffuse

Double couche d'ions positifs

 $\left[Cu^{2^+}\right]_{cd}\!>\!\left[Cu^{2^+}\right]_{elec}$ 

(e = qq nm)





#### Relation de Nernst

#### Relation de Nernst

Potentiel s'établissant entre le métal et son électrolyte (cas d'une électrode réversible)

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} ln(a_{M^{n+}})$$

$$E_0 : potentiel "normal" du métal R : Constante molaire des gaz (8.31442 J/(mol.K))$$

$$T : Température absolue (Kelvins)$$

$$F : Constante de Faraday (96500 C)$$

$$n : nombre d'électrons de valence$$

$$a_{M^{n+}} : activité des ions M^{n+} dans l'électrolyte$$

$$[M^{n+}] : concentration molaire en ions M^{n+}$$

$$\lceil M^{n+} \rceil$$
: concentration molaire en ions  $M^{n+}$ 

6-17



# Mesure du potentiel d'un métal

- En pratique, il est impossible de mesurer directement le potentiel d'équilibre qui s'établit entre le métal et la solution car la sonde de mesure serait aussi le siège d'une réaction électrochimique.
- Standardise donc à l'aide de deux demi-piles jumelées.



# Electrode standard à hydrogène

Electrode à hydrogène normal (EHN)

Electrode standard à hydrogène

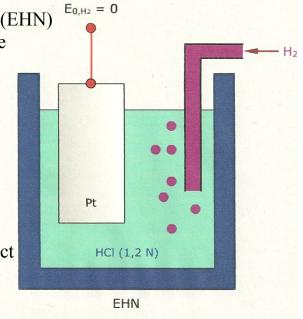
$$H_2 \Leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

Par convention

$$E_{o,H2}=0$$

Fond poreux pour avoir contact électrique quand celle-ci sera dans un autre électrolite.

Source: Des Matériaux, JP Bailon, JM Dorlot

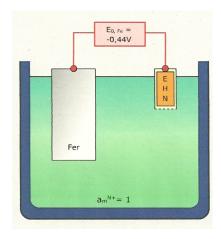


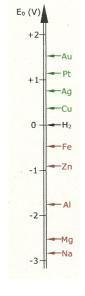
6-19

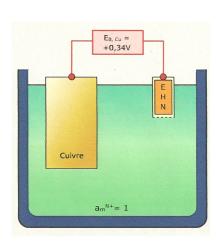


# Electrode standard à hydrogène

Source: Des Matériaux, JP Bailon, JM Dorlot





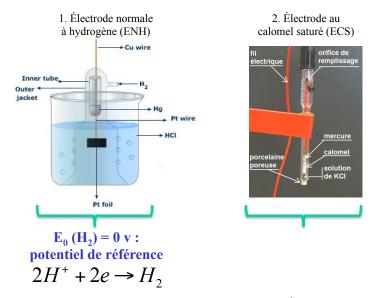


Fer anodique par rapport à H<sub>2</sub>

Cuivre cathodique par rapport à H<sub>2</sub>

# Mesure du potentiel d'un métal

Les tensions mesurées entre l'anode et la cathode ne représentent que des différences de potentiel électrique (ddp). Intérêt de fixer un point de référence => utilisation d'une électrode de référence.



 $http://fr.wikipedia.org/wiki/\'Electrode\_au\_calomel\_satur\'ee\_en\_KCl$ 

6-21



# Série des potentiels standard d'équilibre

Conditions expérimentales : T = 25°C ENH

Réaction	Potentiel standard d'équilibre $E_H$ (V)	aéc de esférens
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e$	+1,50	ab John
$2 H2O \rightleftharpoons O2 + 4 H+ + 4e$	+1,23	
$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e$	+1,19	10700 p.
$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$	+0,80	<ul><li>Cathodique</li></ul>
$4 \text{ OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4e$	+0,40	g wat as
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$	+0,34	10x 918
$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$	0	lizyayar
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$	-0,13	
$\operatorname{Sn} \rightleftharpoons \operatorname{Sn}^{2+} + 2e$	-0,14	ing i ∎e
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e$	-0,25	ol xob ru
$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e$	-0,40	rega <mark>l</mark> fe
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$	-0,44	Anodique
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e$	-0,74	)(0.10 d
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	-0,76	Maria Maria de Paris de Caración de Caraci
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e$	-1,67	•
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e$	-2,37	
$Na \rightleftharpoons Na^+ + e$	-2,71	



#### Comment prévoir ce qui va se passer avec deux métaux

Réaction	Potentiel standard d'équilibre $E_H$ (V)	
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3e$	+1,50	
$2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{ H}^+ + 4e$	+1,23	
$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2e$	+1,19	
$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e$	+0,80	
$4 \text{ OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4e$	+0,40	
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e$	+0,34	
$H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e$	0	
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2e$	-0,13	
$\operatorname{Sn} \rightleftharpoons \operatorname{Sn}^{2+} + 2e$	-0,14	
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2e$	-0,25	
$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2e$	-0,40	
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e$	-0,44	
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3e$	-0,74	
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$	-0,76	
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3e$	-1,67	
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e$	-2,37	
$Na \rightleftharpoons Na^+ + e$	-2,71	

$$M_{1} \to M_{1}^{n+} + ne^{-} \qquad -V_{1}^{0}$$

$$M_{2}^{n+} + ne^{-} \to M_{2} \qquad +V_{2}^{0}$$

$$M_{1} + M_{2}^{n+} \to M_{1}^{n+} + M_{2}$$

$$\Delta V^{0} = V_{2}^{o} - V_{1}^{o}$$

6-23



#### Application numérique

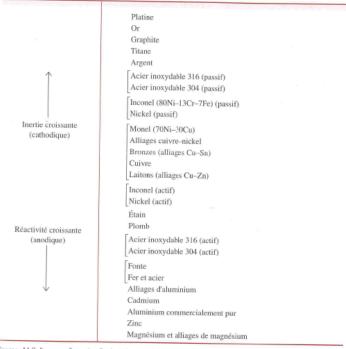
La moitié d'une cellule électrochimique consiste en une électrode de nickel pur baignant dans une solution d'ions  $Ni^{2+}$  et l'autre moitié est une électrode de cadmium immergée dans une solution de  $Cd^{2+}$ .

- a) Dans l'hypothèse où il s'agit d'une cellule standard, indiquez par écrit la réaction spontanée globale et calculez la tension produite.
- b) Calculez le potentiel de la cellule à 25 °C lorsque les concentrations de Cd²+ et de Ni²+ sont respectivement de 0,5 *M* et de 10<sup>-3</sup> *M*. La direction de la réaction spontanée demeure-t-elle la même que celle de la cellule standard?



#### Série Galvanique

TABLEAU 18.2 Série galvanique



Source : M.G. Fontana, Corrosion Engineering, 3º éd. © 1986, McGraw-Hill Book Company. Reproduction autorisée.

Source: Science et Génie des Matériaux W.D. Callister

6-25



# Plan

- Introduction
- Corrosion des métaux
  - Aspects électrochimiques
  - Vitesse de corrosion
  - Passivité
  - Formes de corrosion
  - Prévention de la corrosion
- Corrosion des matériaux céramiques
- Dégradation des polymères
  - Gonflement et dissolution
  - Rupture de liaisons

## Cinétique de la corrosion

Vitesse de corrosion: 
$$\frac{m}{t} = f(courant)$$

Loi de Faraday

 $m = \frac{Ai_{corr}t}{nF}$  A: masse atomique (g/mole)  $I_{corr}: courant de corrosion (A)$ 

t : temps (secondes)

Perte en masse de métal de l'anode (g) n : nombre d'électrons de valence du métal

Si la dissolution est uniforme,

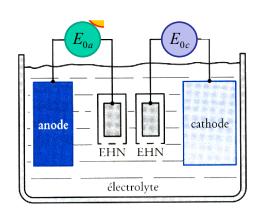
*i<sub>corr</sub>* devient la densité de courant (A/dm²) *m/t* est exprimée en perte d'épaisseur par année : *e/t* (mm/a) *m/t* la perte de masse par dm² par jour (mg/(dm² x j))

Vitesse de corrosion de l'acier dans l'eau de mer stagnante : 0.15 mm/année

6-27



## Montage pour courbes de polarisation

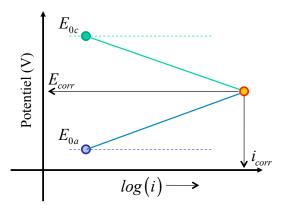


#### **Circuit ouvert**

- Cathode :  $E_{0c}$  et  $i_c$ - Anode :  $E_{0a}$  et  $i_a$ 

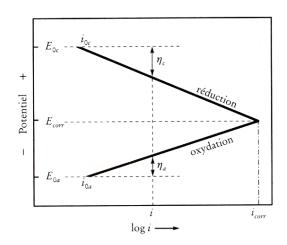
#### Circuit fermé

- Passage des électrons de l'anode vers la cathode.
- Apparition d'une densité de courant entre l'anode et la cathode (i).
- Diminution de la ddp entre les électrodes.





#### Loi de Tafel



Pente des droites

$$\eta = \beta \cdot log(\frac{i}{i_0})$$

 $\eta$ : surtension

 $\beta$ : pente de la courbe  $i_0$ : courant d'échange

Source: Des Matériaux, JP Bailon, JM Dorlot

6-29



#### Exercice

#### EXERCICE 8-7

Un réservoir de stockage d'une solution non aérée de ZnCl<sub>2</sub> est fabriqué en acier revêtu intérieurement d'une couche de zinc de 2 mm d'épaisseur. Les réactions de polarisation sont caractérisées par les paramètres de Tafel suivants:

RÉACTION	E <sub>0</sub> (à 10 <sup>-9</sup> A/cm <sup>2</sup> )	η (V/décade*)
Cathodique 2 H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup> → H <sub>2</sub>	0,0	-0,1
Anodique Zn → Zn <sup>++</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0,84	+0,04

\* Une décade correspond à l'intervalle entre 10x et 10x+1

- a) Après avoir tracé, sur papier semi-logarithmique, les courbes de polarisation anodique et cathodique, donnez la valeur de la densité de courant de corrosion (en μA/cm²) et le potentiel absolu du zinc (en V).
- b) Au bout de combien de temps (en jours) le revêtement de zinc sera complètement corrodé?



#### Plan

- Introduction
- Corrosion des métaux
  - Aspects électrochimiques
  - Vitesse de corrosion
  - Passivité
  - Formes de corrosion
  - Prévention de la corrosion
- Corrosion des matériaux céramiques
- Dégradation des polymères
  - Gonflement et dissolution
  - Rupture de liaisons

6-31



## **Passivation**

- Cas des métaux dont la vitesse de corrosion baisse et devient moins de 10<sup>-3</sup> mm/an.
- Ex. si nous mettons de l'acier dans acide nitrique concentré il ne se corrode pas, une pellicule se dépose à sa surface.
- Principaux métaux passivables
  - Aciers inox;
  - Alliages de nickel-chrome : inconel;
  - Alliages de cobalt-chrome : stellite;
  - Titane et ses alliages.

# Corrosion des alliages passivables

### État actif (de $E_a$ à $E_F$ )

 $M \rightarrow M^{n+} + ne^{-}$ 

Quand  $i = i_{crit} =>$  formation de la couche passivation.

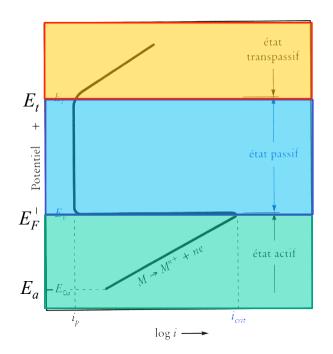
#### État passif (de $E_F$ à $E_t$ )

Le courant de corrosion  $i_p$  est très faible => vitesse de corrosion nulle.

#### État transpassif (après $E_t$ )

Le film passif se rompt et la vitesse de corrosion augmente => oxydation du métal.

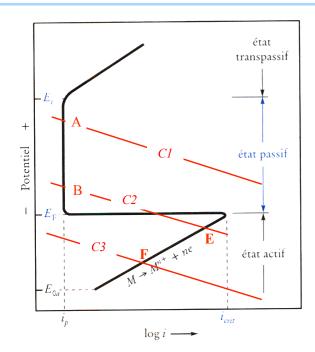
Source: Des Matériaux, JP Bailon, JM Dorlot



6-33



# Corrosion des alliages passivables

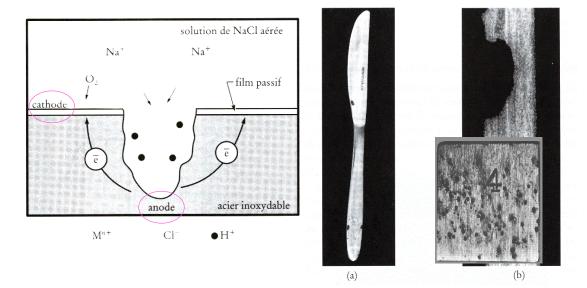


Pouvoir oxydant de C1> C2 > C3

- 1 Le métal est protégé par sa couche de passivation => faible corrosion  $(i_n)$ .
- 2 Point de fonctionnement B cependant si apparition d'une égratignure => rupture de film passif et corrosion (point E) =>  $i_{corr}$  élevé => corrosion rapide et très localisée (corrosion par piqûre).
- 3 Dans le domaine actif => corrosion uniforme du métal.



# Mécanisme de piqûre



$$M^{n+} + nH_2O + Cl \rightarrow M(OH)n + nH^+ + Cl^-$$

Source: Des Matériaux, JP Bailon, JM Dorlot

6-35



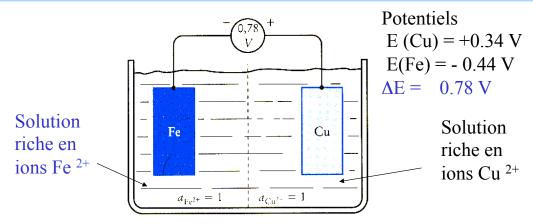
## Plan

- Introduction
- Corrosion des métaux
  - Aspects électrochimiques
  - Vitesse de corrosion
  - Passivité
  - Formes de corrosion
  - Prévention de la corrosion
- Corrosion des matériaux céramiques
- Dégradation des polymères
  - Gonflement et dissolution
  - Rupture de liaisons



# Corrosion galvanique:

#### cellule électrochimique de Fe et Cu



Circuit ouvert: pas de corrosion. Réactions d'oxydo-réduction réversibles

déplacement d'e- du fer ( 
$$E = -0.44 \text{ v}$$
 ) au  $Cu$  ( $E = +0.34 \text{ v}$ )

Circuit fermé Corrosion du fer (anode) Fe ----> 2e+ Fe 2+

Dépôt du cuivre à la cathode: Cu <sup>2+</sup> +2e---> Cu

6-37

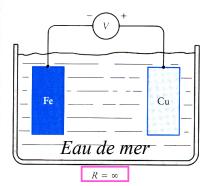


# Corrosion galvanique

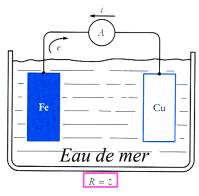
Corrosion accélérée par la mise en contact de deux systèmes ayant des potentiels d'équilibre différents. On appelle aussi ce phénomène l'effet pile!

Que se passe-t-il lorsque les deux métaux sont électriquement couplés:

- 1 réaction anodique est favorisée
- 1 réaction cathodique est favorisée

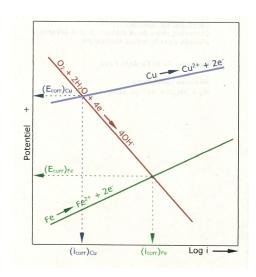


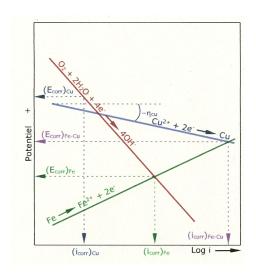
Fe et Cu se corrodent indépendamment l'un de l'autre



Corrosion du fer

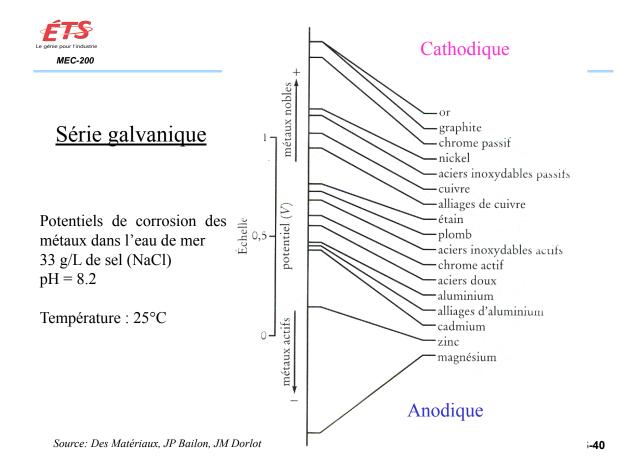
# Courbes de polarisation





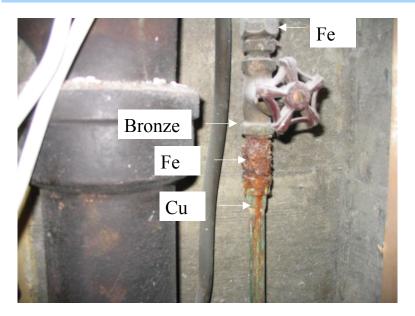
Source: Des Matériaux, JP Bailon, JM Dorlot

6-39





# Exemple de corrosion



Accouplement Fe/Cu/Bronze sur un tuyau d'eau chaude domestique.

6-41



# Choix des dimensions des électrodes en cas de corrosion galvanique

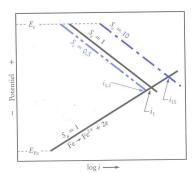


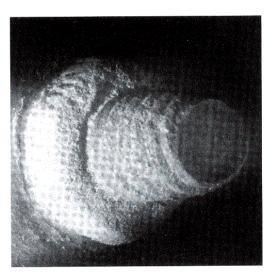
Figure 8.14 Modification du diagramme potentiel-intensité du couple Fe–Cu quand les rapports  $S_c/S_a$  sont de 0,5, 1 et 10. Les courants de corrosion du fer s'établissent alors respectivement à  $i_{0,5}$ ,  $i_1$  et  $i_{10}$ .



# Choix des dimensions des électrodes en cas de corrosion galvanique

Boulon: Al

Tôle: acier inox.



Al : anode Inox : cathode

Figure 8.15 Boulon et écrou en aluminium ayant servi à fixer une tôle d'acier inoxydable, après deux ans et demi de service.

6-43



#### Autres formes de corrosion

# Conditions pouvant créer la formation de système ayant des potentiels différents (piles) :

- métaux différents en contacts;
- différence de concentration d'ions;
- hétérogénéité métallurgique;
- revêtement.



# Cas des alliages monophasés et alliages polyphasés



Figure 8.16

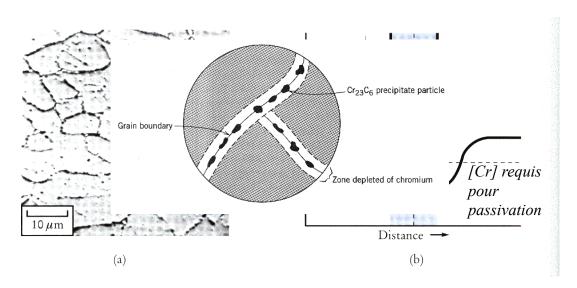
a) Dézincification d'une tige de laiton ayant séjourné douze ans dans l'eau ; la couche de surface est devenue poreuse et friable. b) Corrosion graphitique d'une fonte à graphite lamellaire. Dans la zone corrodée, la matrice perlitique a complètement disparu ; il ne reste que le réseau de graphite lamellaire.

Source: Des Matériaux, JP Bailon, JM Dorlot

6-45



#### Carbure de chrome sur acier inox

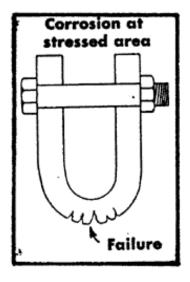


Ségrégation du Cr-C due à la mise en forme de l'acier inox.



# Effet de contraintes

- Environnement corrosif + contraintes mécaniques
- Contraintes peuvent être faibles (résiduelles)



6-47



# Effet de contraintes

Clou dans de la gélatine contenant 3% de NaCl



Phenolphtaleine detecte les ions OH et vire ou rouge fuchsia Ferrocyanure de potassium détecte les ions Fe<sup>2</sup>+ et vire au bleu-vert

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e^{-}$$
  $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \to 4(OH)^{-}$ 



# Effet de concentration de O<sub>2</sub>



Phenolphtaleine detecte les ions OH et vire ou rouge fuchsia Ferrocyanure de potassium détecte les ions Fe<sup>2</sup>+ et vire au bleu-vert

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e^{-}$$
  $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \to 4(OH)^{-}$ 

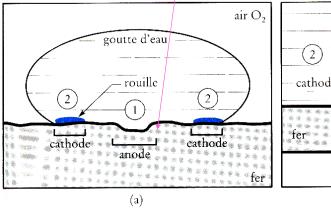
Source: Des Matériaux, JP Bailon, JM Dorlot

6-49



## Effet de crevasse

#### Concentration en O<sub>2</sub> faible



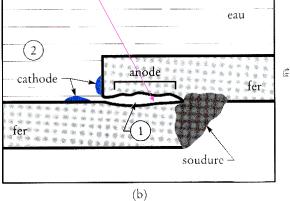


Figure 8.26 Corrosion due à une pile de concentration : a) corrosion sous une goutte d'eau ; b) corrosion caverneuse à l'interstice d'un assemblage. Aux points 1, la concentration en oxygène est inférieure à celle qu'on rencontre aux points 2 ; il y a création de zones anodiques et cathodiques et formation de rouille.



# Milieu basique ou neutre + O<sub>2</sub>

Réaction anodique

Réaction cathodique

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$

$$Fe \to Fe^{2+} + 2e^{-}$$
  $O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \to 4(OH)^{-}$ 

Réaction globale 
$$2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2$$

Hydroxyde ferreux (instable)

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$$



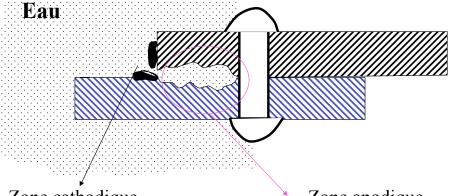
$$2Fe(OH)_2 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3$$

Formation d'hydroxyde ferrique (= rouille)

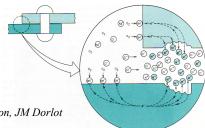
6-51



#### Effet de crevasse



Zone cathodique Concentration en O2 élevée Zone anodique Concentration en O<sub>2</sub> faible





# Corrosion par courant vagabond

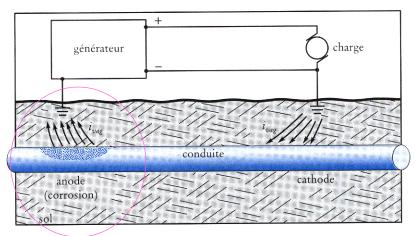


Figure 8.37 Principe de la corrosion par courants vagabonds,  $i_{vag}$ : une partie du courant retourne au générateur par la terre et par le tuyau.

Source: Des Matériaux, JP Bailon, JM Dorlot

6-53



## Corrosion et érosion





# Influence du milieu

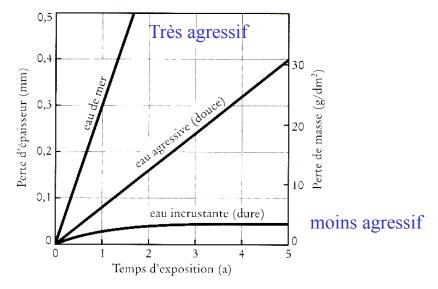


Figure 8.32 Corrosion de l'acier doux (0,2 % C), en fonction de la durée d'exposition années) : dans l'eau de mer, dans une eau agressive et dans une eau incrustante.

Source: Des Matériaux, JP Bailon, JM Dorlot

6-55



# Corrosion et tenue en fatigue

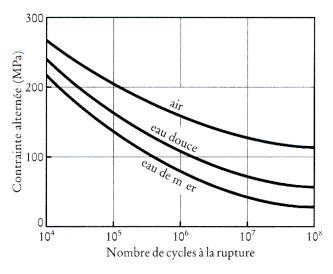


Figure 8.34 Courbes de fatigue-endurance de l'aluminium 2024 : dans l'air, dans l'eau douce et dans l'eau de mer.

La corrosion abaisse la limite d'endurance à la fatigue

# Le génie pour l'industrie

#### Plan

- Introduction
- Corrosion des métaux
  - Aspects électrochimiques
  - Vitesse de corrosion
  - Passivité
  - Formes de corrosion
  - Prévention de la corrosion
- Corrosion des matériaux céramiques
- Dégradation des polymères
  - Gonflement et dissolution
  - Rupture de liaisons

6-57



## Lutte contre la corrosion

- Actions sur le milieu
  - Éliminer O<sub>2</sub> dissout
  - Éliminer Cl-
  - Inhibiteurs de corrosion : réduire corrosivité du milieu
- Action sur la pièce
  - Design
  - Choix des matériaux
- Revêtement des électrodes
- Protection électrochimique
  - Anode sacrificielle
  - Courant imposé



# Protection par revêtement

• Revêtements non métalliques : continues et adhérentes.

(contiennent souvent des poudres de Zn ou Al qui agissent comme anodes)

- Peintures
- Polymères, plastiques
- Goudrons ou bitume (structures enfouies)
- Revêtements métalliques
  - Anodiques : Zn sur Fe (galvanisation)
  - Cathodiques : Sn, Ni, Cr, .., sur Fe
- Modifications de la surface par voie chimique
  - Aciers: Phosphatation (formation d'une couche de phosphate de fer, protectrice, à la surface de l'acier lorsqu'il est trempé dans l'acide phosphorique)
  - Aluminium : oxydation anodique (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) : anodisation

6-59



# Protection cathodique par anode sacrificielle

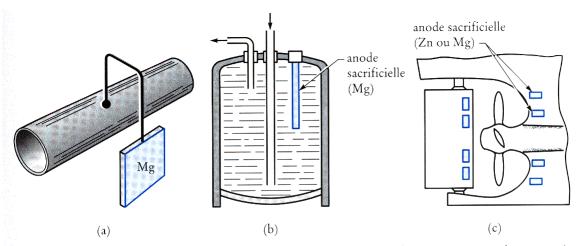
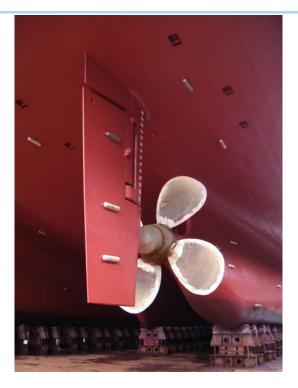


Figure 8.40 Protection cathodique par anode sacrificielle : a) canalisation enterrée ; b) réservoir d'eau ; c) carène d'un bateau : corrosion due au couple acier (coque)-bronze (hélice).

Protection cathodique : fournir au métal à protéger des électrons d'une source extérieure. Ce métal devient une cathode :  $M^{n+}$  + ne ----> M (réaction inverse)



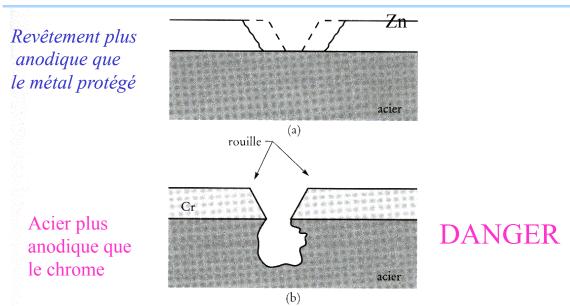
# Anode sacrificielle



6-61



# Protection par revêtement: galvanisation



Représentation schématique de la corrosion au niveau d'une discontinuité dans un revêtement métallique. a) Revêtement de zinc sur de l'acier ; le zinc, anodique, se corrode. b) Revêtement de chrome sur de l'acier ; l'acier se corrode.



# Protection par passivation

(Ti, Nb, Ta, Cr, Ni, Co)

- Protection par développement d'une couche protectrice
- Le métal devient passif suite à la formation d'une couche protectrice (d'ions ou d'oxydes)
- Rapport de courant

$$\frac{i_{actif}}{i_{passif}} \approx 5 \cdot 10^4$$

- Principaux métaux passivables :
  - Aciers inox;
  - Alliages de nickel-chrome : inconel;
  - Alliages de cobalt-chrome : stellite;
  - Titane et ses alliages.

Lire section 8.1.4 page 820 (mise en évidence et mécanismes)

6-63



# Design des assemblages et corrosion

- Avant de trouver les solutions,
- Choisir des bons matériaux, aucun matériau n'est parfait,
- Eviter les couples galvaniques.



# Design des assemblages et corrosion

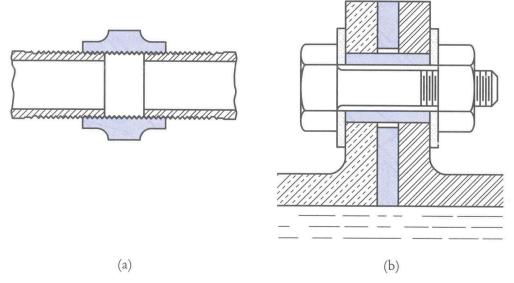


Figure 8.48 a) Utilisation d'un raccord isolant électrique pour assembler un tube de cuivre et un tube d'acier. b) Isolation électrique de deux pièces, l'une en acier, l'autre en bronze, par des rondelles de polymères.

Source: Des Matériaux, JP Bailon, JM Dorlot

6-65



# Design des assemblages et corrosion

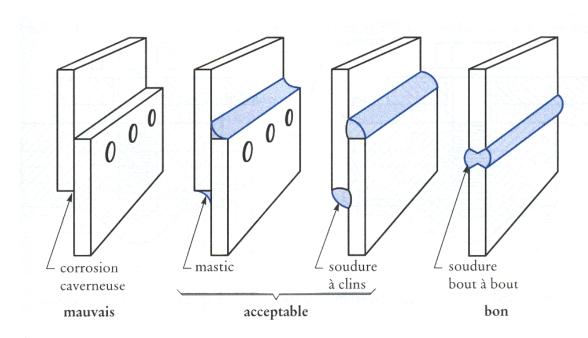


Figure 8.49 Assemblage de tôles.



# Corrosion des assemblages boulonnés

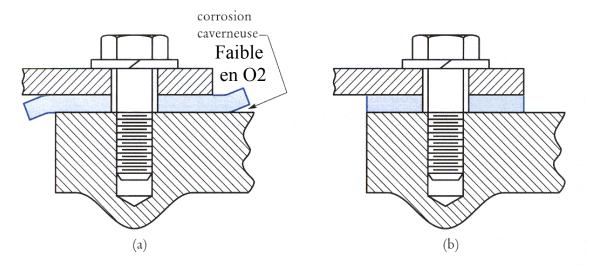


Figure 8.51 a) Corrosion caverneuse sous un joint trop grand. b) Joint adéquat.

Source: Des Matériaux, JP Bailon, JM Dorlot

6-67



# Design des réservoirs et corrosion

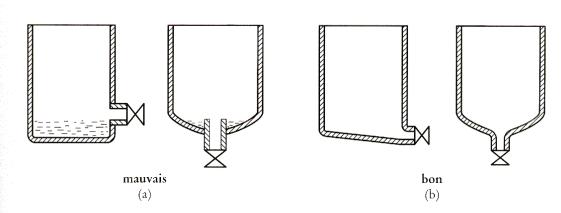


Figure 8.52 Réservoirs : a) dans lesquels il y a accumulation d'eau ; b) pouvant être vidangés complètement.



# Design des coudes et corrosion

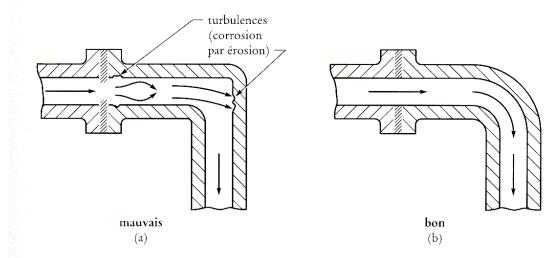


Figure 8.53 a) Un joint trop petit et un changement brusque de direction créent des turbulences qui peuvent entraîner de la corrosion par érosion. b) Joint et coude permettant d'éviter la corrosion par érosion.

6-69



## Plan

#### Corrosion des métaux

- Aspects électrochimiques
- Vitesse de corrosion
- Passivité
- Formes de corrosion
- Prévention de la corrosion

#### • Corrosion des matériaux céramiques

- Dégradation des polymères
  - Gonflement et dissolution
  - Rupture de liaisons



# Dégradation des céramiques

- Liaison covalente/ionique forte
- Types
  - Oxydes : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rouille)
  - Carbures : WC-Co, SiC, B<sub>4</sub>C, Fe<sub>3</sub>C
  - Nitrures : BN, AlN
- Déjà oxydés ----> STABLES

$$4 \text{ Al} + 3 \text{ O}_2 ----> 2 \text{ Al}_2 \text{O}_3$$

$$4 \text{ Fe} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$$

6-71



# Dégradation des céramiques

- La réduction des céramiques donne encore des céramiques.
- $S_iO_2 + N_2 ----HT---> S_{i3}N_4 + NO/NO_2$
- $S_iO_2 + C$  ----HT --->  $S_iC + CO/CO_2$
- Nitrures résistent à la nitruration. Carbures résistent à la carburation.

$$Si_3N_4 + N_2 ---- HT ---> rien$$

$$S_iC + C$$
 ---- $HT$ ---> rien

$$AlN + N_2 ---- HT ---> rien$$



#### Plan

- Corrosion des métaux
  - Aspects électrochimiques
  - Vitesse de corrosion
  - Passivité
  - Formes de corrosion
  - Prévention de la corrosion
- Corrosion des matériaux céramiques
- Dégradation des polymères
  - Gonflement et dissolution
  - Rupture de liaisons

6-73



# Dégradation des polymères

- Absorbe le solvant et se gonflent.
- Les molécules du soluté s'installent entre les molécules des polymères et les forcent à s'écarter. ---> Affaiblissement des liaisons de Van der Walls --> Matériaux devient mous.
- Rupture des liaisons : scission
- Dégradation sous rayons ultra-violet
- Altère la structure moléculaire. Ces rayonnements pénètrent dans les polymères et interagissent avec les atomes.
  - Polyéthylène + T élevée + O2 devient fragile.
  - Polychlorure de vinyle + T élevée acquiert un coloration et perd son intégrité.
- Chaleur
  - Rupture des liaisons à T° élevée et déclenchement des réactions chimiques
     --> perte de masse des polymères.
  - Plus la liaison est forte, meilleure est la stabilité thermique.



# \*\*\* À retenir aujourd'hui \*\*\*

- 1. Les matériaux sont anode ou cathode.
- 2. Il faut prendre en compte les risques de corrosion des métaux lors de la conception.
- 3. Courbes de polarisation.
- 4. Il existe trois types de milieux propices à la corrosion.
- 5. La loi de Faraday permet de calculer la vitesse de corrosion.
- 6. Attention au couple galvanique!!!!!

6-75